

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 6月16日

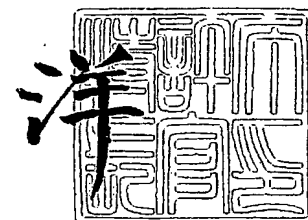
出 願 番 号
Application Number: 特願2004-178766
[ST. 10/C]: [JP2004-178766]

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構

2005年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3120450

【書類名】 特許願
【整理番号】 IDP0402
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成16年 6月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D317/16
【発明者】
 【住所又は居所】 アメリカ合衆国 07024-6705 ニュージャージー州
 フォート リー ホライズン ロード 3
 【氏名】 岡本 善之
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区市ヶ尾町 534-23
 【氏名】 小池 康博
【発明者】
 【住所又は居所】 アメリカ合衆国 11219 ニューヨーク州 ブルックリン
 フィフティーセブンス ストリート 938
 【氏名】 ウェイホン リュウ
【発明者】
 【住所又は居所】 アメリカ合衆国 11219 ニューヨーク州 ブルックリン
 フォーティーサード ストリート 742
 【氏名】 イジョン グオ
【特許出願人】
 【識別番号】 503360115
 【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代理人】
 【識別番号】 100079049
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中島 淳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100084995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加藤 和詳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085279
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西元 勝一
 【電話番号】 03-3357-5171
 【連絡先】 担当
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099025
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福田 浩志
 【電話番号】 03-3357-5171
【パリ条約による優先権等の主張】
 【国名】 アメリカ合衆国
 【出願日】 2003年12月 1日
 【出願番号】 60/525,865

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

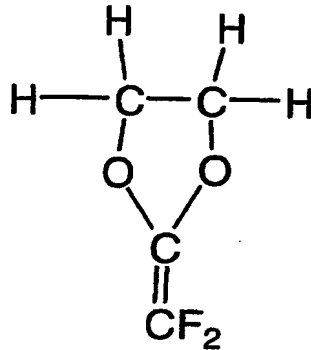
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式 (1) で表される含フッ素化合物

【化 1】

式 (1)



【請求項 2】

請求項 1 に記載の含フッ素化合物の重合により得られる含フッ素ポリマー。

【請求項 3】

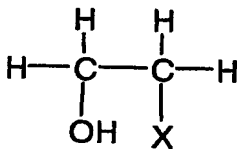
請求項 2 に記載の含フッ素ポリマーを含む光学部材又は電気部材。

【請求項 4】

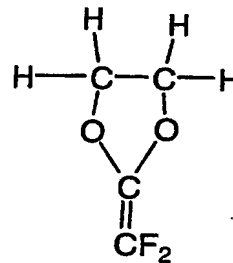
2-クロロ-2, 2-ジフロロエタン-1, 1-ジオールと、下記式 (2) で表される化合物の 1 種以上との反応により、下記式 (1) で表される化合物を製造する含フッ素化合物の製造方法。

【化 2】

式 (2)



式 (1)



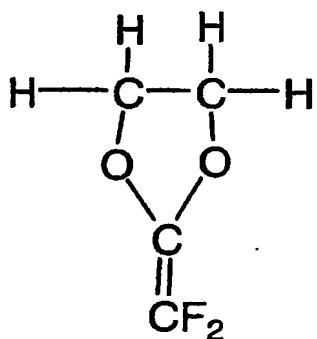
式 (2) 中、X は、水酸基、塩素原子又は臭素原子を表す。

【請求項 5】

2-クロロ-2, 2-ジフロロアセトアルデヒドと、エチレンオキシドとの反応により、下記式 (1) で表される化合物を製造する含フッ素化合物の製造方法。

【化3】

式 (1)



【書類名】明細書

【発明の名称】含フッ素化合物、その製造方法、含フッ素ポリマー及び該ポリマーを用いた光学材料若しくは電気材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な含フッ素化合物、その製造方法、当該含フッ素化合物より得られる含フッ素ポリマー、及び該ポリマーを用いた光学材料若しくは電気材料に関する。

【背景技術】

【0002】

含フッ素ポリマーは、プラスチック光ファイバーや露光部材などの光学部材として、あるいは表面改質剤等として使用され、幅広い分野で利用される有用な物質である。しかし、含フッ素ポリマーの合成工程は複雑であり、かつコストが高い。

含フッ素ポリマーは、重合性不飽和基を有する含フッ素化合物を重合することにより得られる。当該含フッ素化合物の一つとして、1, 3-ジオキソラン誘導体等が提示されている（例えば、特許文献1～2、及び非特許文献1～2参照。）。

【0003】

【特許文献1】米国特許第3, 308, 107号明細書

【特許文献2】米国特許第3, 450, 716号明細書

【非特許文献1】Izvestiya Akademii Nank SSSR, Seriya Khimicheskaya著, 「VIBRATIONAL SPECTROSCOPY」, 1988年2月, p.392-395

【非特許文献2】Yuminov et al著, 「VIBRATIONAL SPECTROSCOPY」, 1989年4月, p.938

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

新規な含フッ素化合物、その製造方法、当該含フッ素化合物より得られる含フッ素ポリマー、及び該ポリマーを用いた光学材料若しくは電気材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

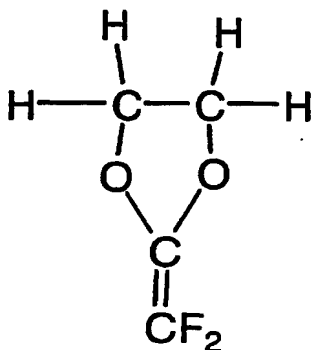
本発明者らは、下記の合成方法を見出し、有用で新規な含フッ素化合物を得ることに成功した。すなわち、本発明は以下に示す通りである。

【0006】

<1> 下記式(1)で表される含フッ素化合物

【化1】

式(1)



【0007】

<2> 前記<1>に記載の含フッ素化合物の重合により得られる含フッ素ポリマー。

【0008】

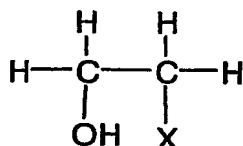
<3> 前記<2>に記載の含フッ素ポリマーを含む光学部材又は電気部材。

【0009】

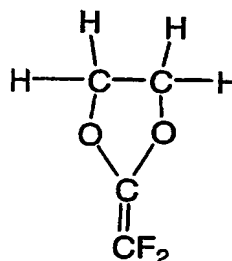
<4> 2-クロロ-2, 2-ジフロロエタン-1, 1-ジオールと、下記式(2)で表される化合物の1種以上との反応により、下記式(1)で表される化合物を製造する含フッ素化合物の製造方法。

【化2】

式(2)



式(1)



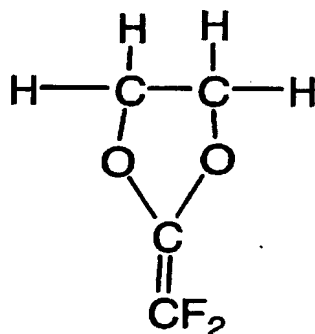
式(2)中、Xは、水酸基、塩素原子又は臭素原子を表す。

【0010】

<5> 2-クロロ-2, 2-ジフロロアセトアルデヒドと、エチレンオキシドとの反応により、下記式(1)で表される化合物を製造する含フッ素化合物の製造方法。

【化3】

式(1)



【発明の効果】

【0011】

本発明により、新規な含フッ素化合物、その製造方法、当該含フッ素化合物より得られる含フッ素ポリマー、及び該ポリマーを用いた光学材料若しくは電気材料の提供が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

1. 含フッ素化合物の製造方法

本発明の1, 3-ジオキソラン誘導体である含フッ素化合物の製造方法について説明する。本発明では、2つの製造方法を提示する。

【0013】

1-1. 第一の製造方法

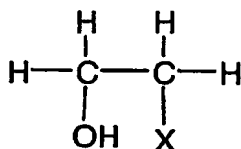
2-クロロ-2, 2-ジフロロエタン-1, 1-ジオールと、下記式(2)で表される

化合物の1種以上とを用いて、下記式(1)で表される1,3-ジオキソラン誘導体含フッ素化合物を製造する。

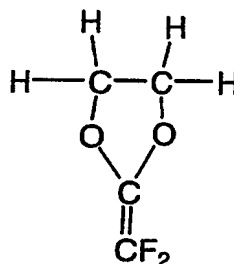
【0014】

【化4】

式(2)



式(1)



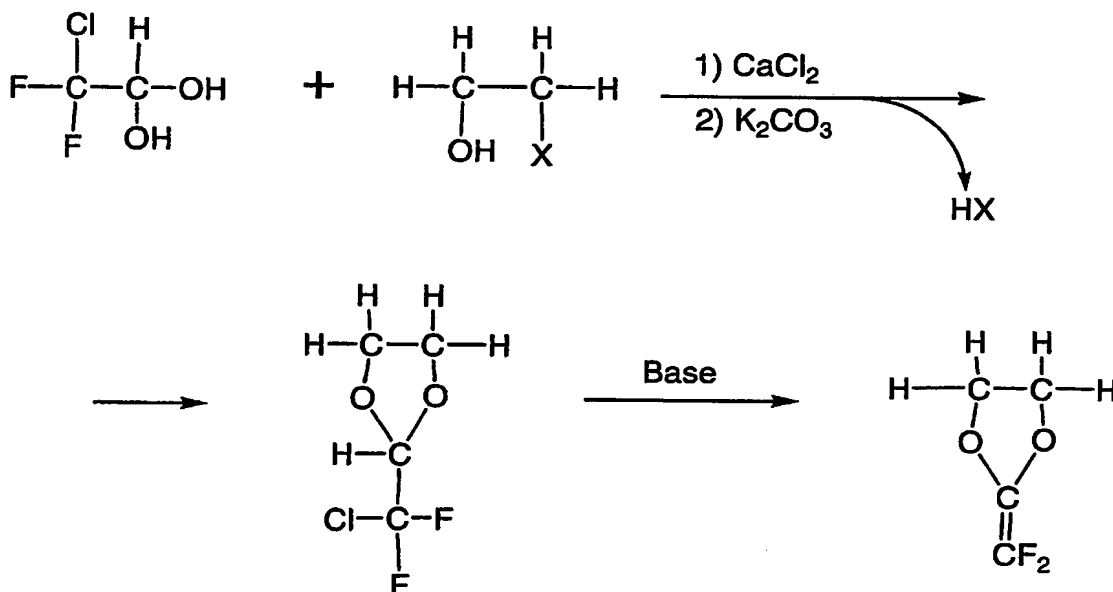
式(2)中、Xは、水酸基、塩素原子又は臭素原子を表し、好ましくは、塩素原子である。

【0015】

これら化合物の反応スキームを以下に例示するが、これに限定されない。

【0016】

【化5】



【0017】

本発明の第一の製造方法では、2つの工程で構成され、簡易かつ安価な方法である。

(1) 2-クロロ-2,2-ジフロロエタン-1,1-ジオールと、式(2)で表される化合物の1種以上と塩化カルシウムと炭酸カリウムを用いて、脱水しながら脱ハロゲン化水素を行う工程。

(2) 塩基により、脱ハロゲン化水素を行う工程。

以下、(1)～(2)の2つの工程について、説明する。

【0018】

(1)の工程

2-クロロ-2,2-ジフロロエタン-1,1-ジオールと、式(2)で表される化合物

物とは、等モルずつで反応させることが好ましい。ここで、式(2)で表される化合物は、1種類のみであっても複数種併用してもよい。好ましくは、単一の種類を用いる場合である。

塩化カルシウムや、炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム等を使用することもできる。

また、発熱反応のため、冷却しながら反応させることが好ましい。その他、反応条件については特に制限は無く、次の(2)の工程の前に、蒸留等の精製工程を加えることも好ましい。

【0019】

(2)の工程

(1)の工程で得られた化合物から、脱ハロゲン化水素を行う。この脱離反応では、エタノール等のアルコール中で、水酸化カリウムのような強塩基を用いる。塩基としては、t-ブトキシカリウム等を用いることもできる。

【0020】

本発明の製造方法では、上記(1)～(2)の工程以外の工程を加えて、製造することもできる。

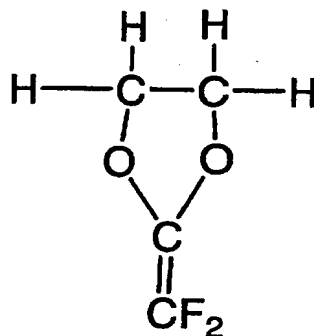
【0021】

1-2. 第二の製造方法

2-クロロ-2, 2-ジフロロアセトアルデヒドと、エチレンオキシドとを用いて、下記式(1)で表される1, 3-ジオキソラン誘導体含フッ素化合物を製造する。

【化6】

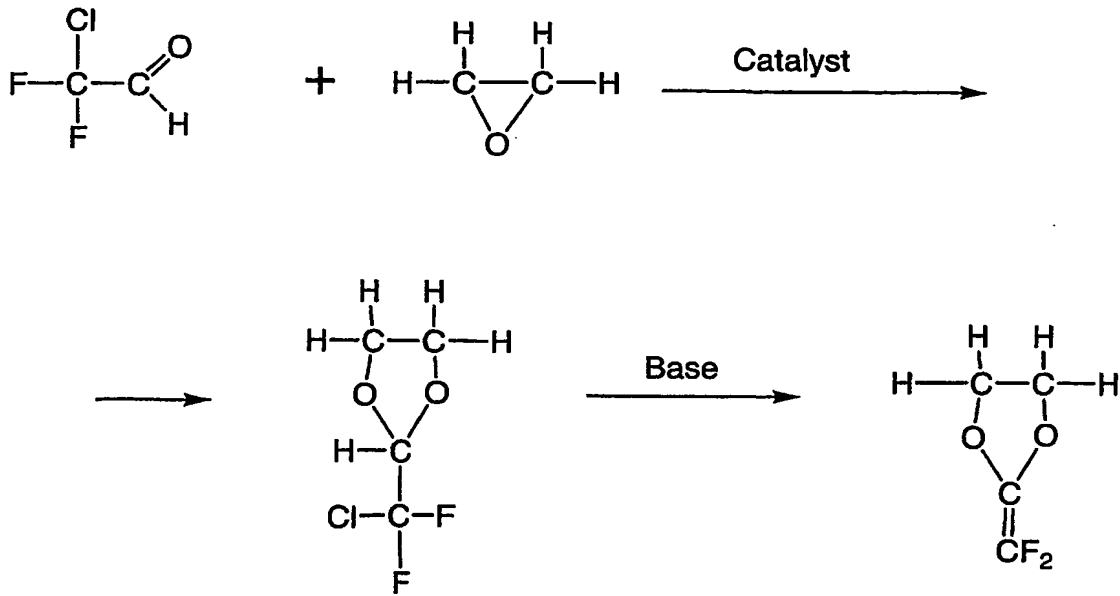
式(1)



これら化合物の反応スキームを以下に例示するが、これに限定されない。

【0022】

【化 7】



【0023】

本発明の第二の製造方法では、2つの工程で構成され、簡易かつ安価な方法である。

(1) 2-クロロ-2,2-ジフッロアセトアルデヒドと、エチレンオキシドとの触媒反応を行う工程。

(2) 塩基により、脱ハロゲン化水素を行う工程。

以下、(1)～(2)の2つの工程について、説明する。

【0024】

(1)の工程

2-クロロ-2,2-ジフッロアセトアルデヒドとエチレンオキシドとは、等モルずつで反応させることが好ましい。

触媒は、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 ZnCl_2 等を用いることができる。また、触媒の使用量は、夫々の化合物1モルに対して、0.001～0.01モル程度である。

また、発熱反応のため、冷却しながら反応させることが好ましい。その他、反応条件については特に制限は無く、次の(2)の工程の前に、蒸留等の精製工程を加えることも好ましい。

【0025】

(2)の工程

(2)の工程で得られた化合物から、脱ハロゲン化水素を行う。この脱離反応では、エタノール等のアルコール中で、水酸化カリウムのような強塩基を用いる。塩基としては、t-ブトキシカリウム等を用いることもできる。

【0026】

本発明の製造方法では、上記(1)～(2)の工程以外の工程を加えて、製造することもできる。

【0027】

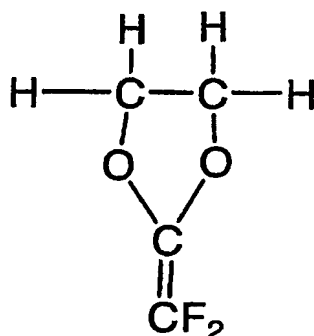
2. 含フッ素化合物

本発明の製造方法では、1,3-ジオキソラン環の4,5-位では水素原子が結合し、2-位にフルオロメチレン基が結合する下記式(1)で表される1,3-ジオキソラン誘導体を得ることができる。

【0028】

【化8】

式 (1)



【0029】

式(1)で表される化合物は、ラジカル重合開始剤を用いて容易に重合させることができる。また、この化合物は5員環であり、安定した物質である。6員環の場合には、重合の際に開環しやすくなるため、得られるポリマーは混合物となり、耐熱性などの物理的性質が低下しやすい。

【0030】

3. 含フッ素ポリマーの製造方法

上記の含フッ素化合物は、常法によってラジカル重合し、含フッ素ポリマーを製造できる。ラジカル触媒としては、通常のもを用いることができる。例えば、過酸化物やAIBN(2, 2-アゾビスイソブチロニトリル)等のアゾ系重合開始剤を挙げることができる。

【0031】

4. 含フッ素ポリマー

式(1)で表される化合物を重合して得られるポリマーは、アセトン、DMSO、トルエン、THF、クロロホルム、メタノールのような溶媒には溶解しないが、フッ素化溶媒、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)や少量のトリフルオロ酢酸を含むクロロホルムには溶解する。本発明の含フッ素ポリマーは、半結晶体であり、融点が高い。また、ガラス転移温度も高く、熱的に極めて安定な物質である。

また、当該含フッ素ポリマーは、硫酸又は水酸化カリウム熱濃縮水溶液中においても安定である。式(1)で表される化合物のフッ素原子をすべて水素原子に置換した2-メチレン-1, 3-ジオキソランをラジカル重合した場合、得られるポリマーは、部分的に開環したものであることが報告されている(W. J. Bailey, Z. N. and S. Wu; J. Poly Sci, Polymer Chem Ed. 20 3021(1982))。さらに、6員環である2-ジフルオロメチレン-1, 3-ジオキサンをラジカル重合した場合にも、重合の際に開環しやすくなるため、得られるポリマーはビニル付加重合ポリマーと開環ポリマーとの共重合体及び/又は混合物となり、耐熱性などの物理的性質が低下しやすい。一方、本発明の2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソランは、ラジカル開始剤を用いてラジカル重合反応をおこなっても、得られるポリマーはビニル付加重合体のみが得られ、開環ポリマーは検出され難い。得られるポリマーが混合物でないことは、融点やガラス転移温度等をより高める効果がある。

このように本発明の含フッ素ポリマーは化学的にも熱的にも安定である。

すなわち、本発明の含フッ素ポリマーは結晶性が高く、耐熱性、耐光性にも優れることから、特殊ペイント等に好適に用いることができる。

【0032】

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例 1】

【0033】

＜クロロジフルオロアセトアルデヒドの合成＞

クロロジフルオロアセトアルデヒドは、クロロジフルオロ酢酸メチルエステルを水素化アルミニウムリチウムで還元して得た。

100 ml の無水エーテルに 100 g (0.69 モル) のクロロジフルオロ酢酸メチルエステルを加え、攪拌機、漏斗、及び還流冷却器を備える 1 L の三ツ口フラスコ装置に入れた。フラスコはドライアイス／アセトン浴中で冷却された。

別の操作において、150 ml のエーテル溶液に 7 g (0.18 モル) の水素化アルミニウムリチウムを加えた。生成したスラリーを 2 時間攪拌した。

攪拌後、水素化アルミニウムリチウムのエーテル溶液は、別に準備したクロロジフルオロ酢酸メチルエステルに 3 時間かけて滴下した。水素化アルミニウムリチウムを加えた後、 -78°C に保った反応混合物に 95 質量% エタノール液を 20 ml 加えた。その後、そのまま室温に戻した。アルミニウム化合物を溶解させるため、得られた反応混合物を、粉碎した氷と 50 ml の濃塩酸とが入った 2 L のビーカーに注ぎ入れた。2 相に分離し、水相はエーテルで抽出した。エーテル部分は、乾燥せずに 95°C ~ 100°C で蒸留した。得られた蒸留物の殆どが、クロロジフルオロアセトアルデヒドの水和物 ($\text{CClF}_2\text{CH}(\text{OH})_2$) であった。収率は 75 % であった。

【0034】

＜2-クロロジフルオロメチル-1,3-ジオキソランの合成＞

冷却器を備える 1 L のフラスコに、157 g (1.4 モル以下) の $\text{CClF}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ 、197 g (1.5 モル) の 2-ブロモエタノール、及び 20 g の塩化カルシウムが加えられた。フラスコは 7 時間 90°C に加熱され、その後室温に冷却された。上相は 5 L のフラスコに移され、2 L のアセトンと 386 g (2.8 モル) の炭酸カリウムをフラスコに添加した。反応を 50°C で 3 日間保ったところ、固形物が析出した。溶媒は蒸留によって除去した。その生成物は、蒸留によって精製した。収率は 88 % (195 g) で、沸点は $62^{\circ}\text{C}/30\text{ mmHg}$ であった。

^1H NMR では、 5.24 ppm (t, 1H, $-\text{CH}-$), $3.9-4.3\text{ ppm}$ (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$) であった。

^{19}F NMR (ppm) では、 -70.56 ppm (2F, $-\text{CF}_2-$) であった。

【0035】

＜2-ジフルオロメチレン-1,3-ジオキソランの合成＞

フラスコに 50 g (0.31 モル) の 2-クロロジフルオロメチル-1,3-ジオキソランと 800 ml の THF を加えた。フラスコは氷浴中に置いた。37 g (0.33 モル) の t-ブトキシカリウムを更に滴下した。 ^{19}F NMR 測定によって反応をモニタリングした。2-クロロジフルオロメチル-1,3-ジオキソランに帰因する 70.56 ppm での信号が減少し、 $>\text{C}=\text{CF}_2$ に帰因する -136.75 ppm の信号が現われ、時間とともに増加した。塩酸の除去が 85 % を超えた後で、モノマーは THF を用いて減圧下でコールドトラップ (-78°C) に集められた。

生成物である 2-ジフルオロメチレン-1,3-ジオキソランは、加熱により迅速に重合するため、溶液は 0°C において真空下で THF を除去して濃縮した。モノマーの THF 溶液は、濃度 0.4 M で、モノマーを 22.7 g 含有した。収率は 60 % だった。この THF 溶液をラジカル重合に用いた。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 4.36 (s, 4H)

^{19}F NMR (CDCl_3) δ (ppm) : -1360.4 (s, $-\text{CF}_2-$)

【実施例 2】

【0036】

＜2-ジフルオロメチレン-1,3-ジオキソランのポリマー化＞

実施例 1 で得られたモノマー 40 mmol に 100 ml の THF を加えた溶液と 65 mg の AIBN (0.4 mmol) とをガラス管に入れ、脱気した後、3-サイクルの冷却

真空機でアルゴンを補充した。ガラス管を封止し、1日間60℃で加熱した。重合中、ポリマーを凝集させた。凝集物をメタノール中に添加し、ヘキサフルオロイソプロパノール溶液から沈殿させて、精製した。収率は80%で、3.9g得られた。

【0037】

<2-ジフルオロメチレン-1,3-ジオキソランポリマーの特性>

得られたポリマーは、アセトン、DMSO、トルエン、THF、クロロホルム、メタノールのような溶媒には溶解しなかったが、フッ素化溶媒、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)やトリフルオロ酢酸(TFA)には溶解した。

ポリマーの固有粘度(η)はトリクロロメタンとトリフルオロ酢酸の混合溶液(容積比9/1)中、25℃で、0.38 dL/gであった。

得られたポリマーの ^1H NMRと ^{19}F NMRスペクトルをBruker AC 300分光計で測定した。溶媒としては、トリクロロメタンとトリフルオロ酢酸の混合溶液(容積比9/1)を用いた。内部標準として、 ^1H NMRにおいてはTMSを、 ^{19}F NMRにおいてはトリクロロフルオロメタンを、それぞれ使用した。その結果を図1に示す。

^{19}F NMRにおいて、フッ化ビニルに帰因するピークは示されていない。112.00 ppmのピークは、主鎖の飽和フッ素化合物($-\text{CF}_2-$)を特定している。 ^1H NMRにおける唯一つのピークが4.26 ppmにみられ、ジオキソラン環上のプロトンが特定された。IRとNMR測定では、開環生成物の存在は示されなかった。ビニル付加反応のみが行われたことを示している。

【0038】

ポリマー粉末のX線回折パターンでは、半結晶体であることが示された。結晶性は約44%であり、図2に示した。融点は356℃であった。これはポリフッ化エチレンの融点327℃よりも高いものであった。

本発明のポリマーのガラス転移温度は、125℃であり、図3に示した。熱重量分析では、窒素雰囲気下で高い熱安定性を呈した。窒素雰囲気下での熱分解は、427℃から始まった。空気雰囲気下では、414℃から分解し始めた。これを図4に示した。

ポリマーの透明薄膜(厚さ0.1mm以下)は、ガラス又はシリコン基板上に当該ポリマーを含有するHFIP溶液を鋳込することで得られた。Metricon model 2010 プリズムカプラーの上に作製した膜を置き、屈折率を測定した。膜の屈折率は、632.8nm波長で1.4396であり、1544nm波長では1.4372であった。

0.5mm以下の厚さの膜を、それぞれ20質量%硫酸水溶液と30質量%水酸化ナトリウム水溶液とに、2日間、60℃で浸漬した。その後、膜を水洗し、乾かした後、IRスペクトルと質量測定とを行った。その結果、これらの条件においては、膜の性能の低下は見られなかった。

このように、得られたポリマーは、熱的、化学的に極めて安定であり、電気部材、光学部材に好適な材料となった。とくに特殊ペイント用途に最適であった。

【実施例3】

【0039】

<2-クロロジフルオロメチル-1,3-ジオキソランの合成>

冷却器を備える1Lのフラスコに、114.5g(1.11mol)の2-クロロ-2,2-ジフルオロアセトアルデヒドと、44g(1mol)のエチレンオキシド、及び1.3g(0.01mol)の NiCl_2 を加えた。フラスコは7時間90℃に加熱され、その後室温に冷却された。上相は5Lのフラスコに移され、2Lのアセトンと386g(2.8mol)の炭酸カリウムをフラスコに添加した。反応を50℃で3日間保ったところ、固形物が析出した。溶媒は蒸留によって除去した。その生成物は、蒸留によって精製した。収率は88%(129.4g)で、沸点は62℃/30mmHgであった。

^1H NMRでは、5.24 ppm(t, 1H, $-\text{CH}-$), 3.9-4.3 ppm(m, 4H, $-\text{OCH}_2-$)であった。

^{19}F NMR(ppm)では、-70.56 ppm(2F, $-\text{CF}_2-$)であった。

【0040】

<2-ジフルオロメチレン-1, 3-ジオキソランの合成>

上記で得られた2-クロロジフルオロメチル-1, 3-ジオキソランを用い、実施例1の2-ジフルオロメチレン-1, 3-ジオキソランの合成と同様の方法によって、2-ジフルオロメチレン-1, 3-ジオキソランが得られた。

【図面の簡単な説明】

【0041】

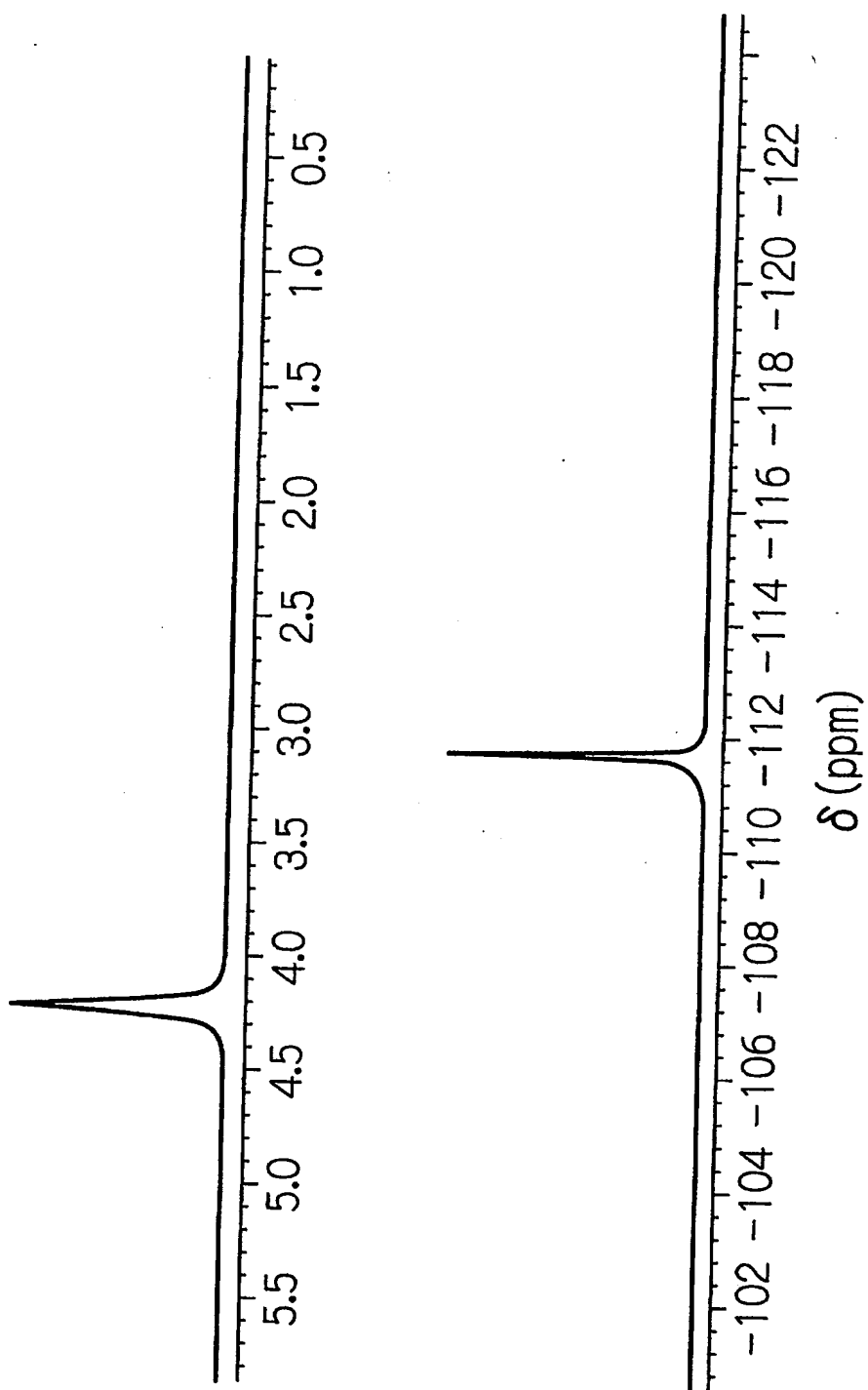
【図1】 実施例2で合成されたポリマーの ^1H NMRスペクトルと ^{19}F NMRスペクトルを示す図である。

【図2】 実施例2で合成されたポリマーのX線回折パターンを示す図である。

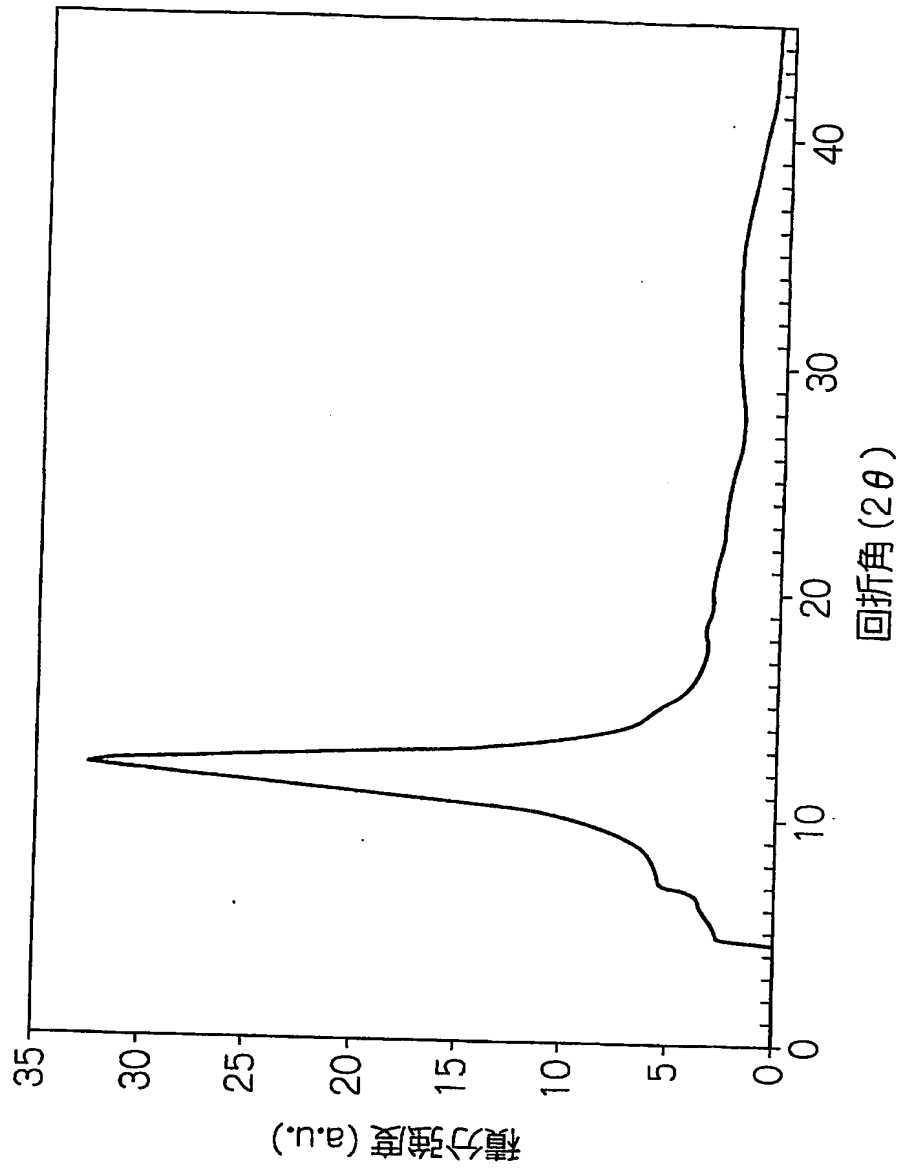
【図3】 実施例2で合成されたポリマーのガラス転移温度を示す図である。

【図4】 実施例2で合成されたポリマーの熱分解を示す図である。

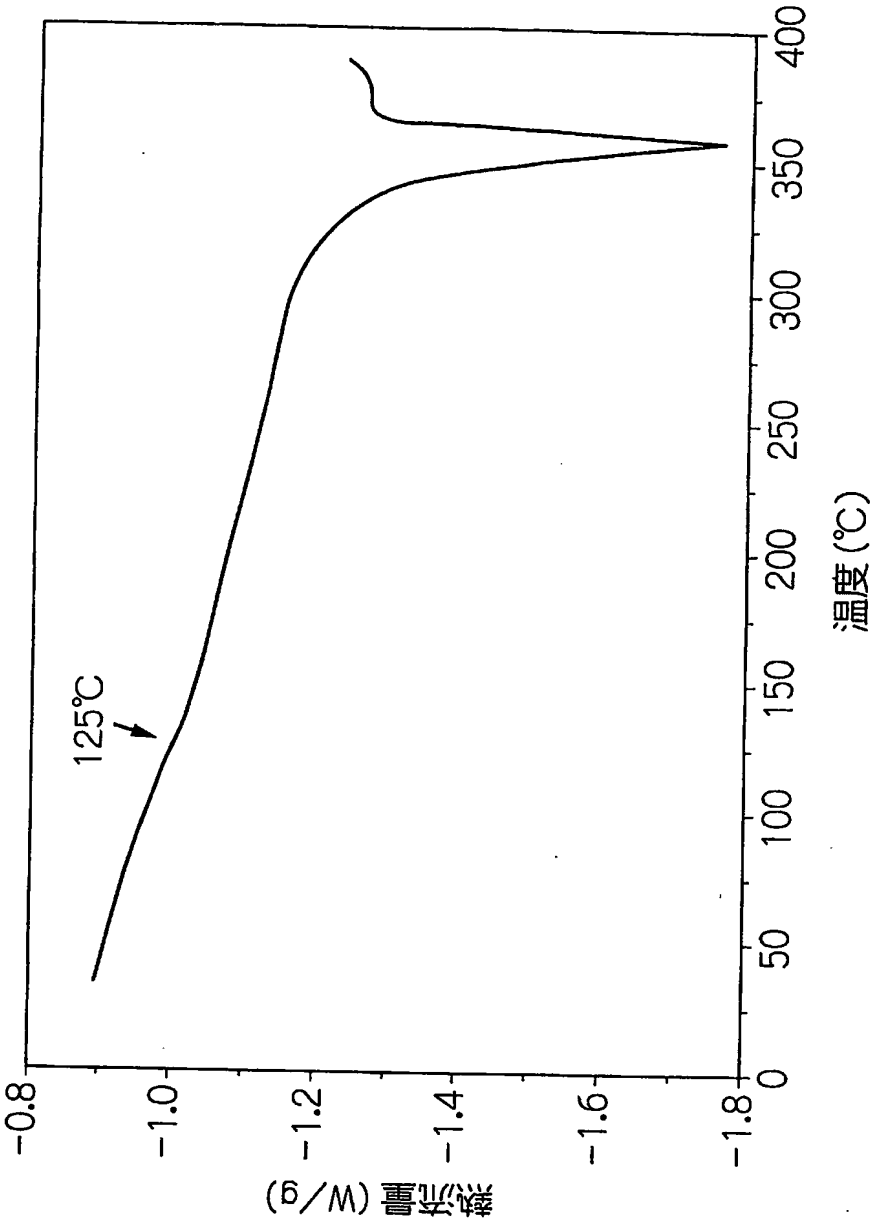
【書類名】 図面
【図 1】



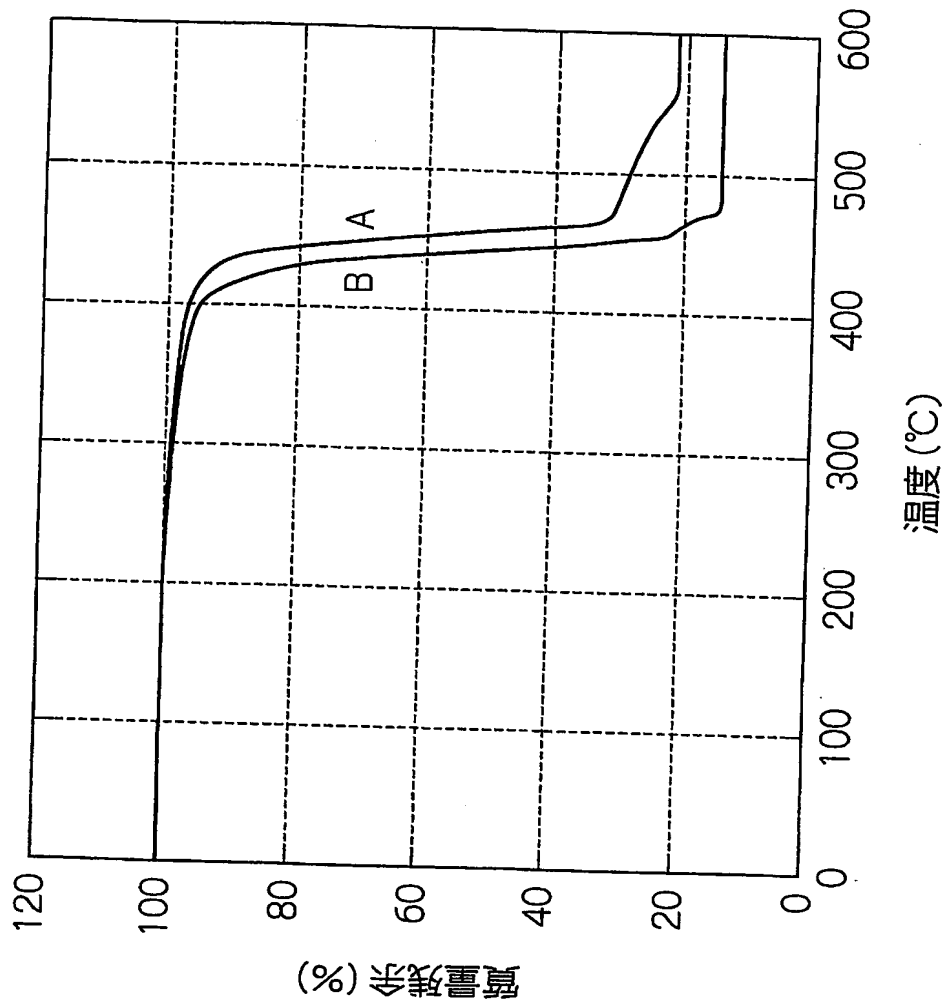
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】要約書

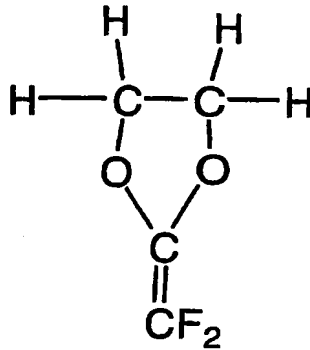
【要約】

【課題】 本発明の課題は、新規な含フッ素化合物、その製造方法、当該含フッ素化合物より得られる含フッ素ポリマー、及び該ポリマーを用いた光学材料若しくは電気材料を提供することである。

【解決手段】 下記式(1)で表される含フッ素化合物、その含フッ素化合物の重合により得られる含フッ素ポリマー、該含フッ素ポリマーを含む光学部材又は電気部材、及び前記含フッ素化合物の製造方法。

【化1】

式 (1)



【選択図】 なし

特願 2004-178766

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [503360115]

1. 変更年月日	2004年 4月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	独立行政法人科学技術振興機構

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017905

International filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-178766
Filing date: 16 June 2004 (16.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse